

**RECOVERY OF SOLID MATTER OF POLYOLEFIN IN POLYMER SLURRY**

Patent Number: JP1178503  
Publication date: 1989-07-14  
Inventor(s): FUJIMA FUMIO; others: 01  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO  
Requested Patent: ☐ JP1178503  
Application: JP19880002474 19880111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F6/12  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To recover efficiently solid matter of the polyolefin from a polymn. slurry, in particular medium- or low-density linear polyethylene, by feeding a mixture of a polymn. catalyst deactivator and a washing solvent in a gasification zone for a diluent when a polyolefin polymer slurry is introduced into this gasification zone and the diluent is gasified.

**CONSTITUTION:** After a polyolefin polymer slurry 6 contg. solid matter of a polyolefin and a diluent is introduced into a gasification zone 1 for the diluent and the diluent is gasified, the obtd. mixture of a diluent gas and the solid matter of the polyolefin is introduced into a separation zone A and the solid matter 9 of the polyolefin and the diluent gas 8 are separated. In this instance, a mixture of a polymn. catalyst deactivator and a washing solvent is fed. As said mixture 2, a mixed soln. of methyl alcohol and ethyl alcohol with an inert hydrocarbon is especially pref.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-178503

⑫ Int. Cl.

C 08 F 6/12

識別記号

MFL

庁内整理番号

7311-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)7月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 重合スラリー中のポリオレフィン固形分の回収方法

⑮ 特 願 昭63-2474

⑯ 出 願 昭63(1988)1月11日

⑰ 発 明 者 藤 間 文 夫

⑱ 発 明 者 丹 治 進

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称 重合スラリー中のポリオレフィン固形分の回収方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するポリオレフィン重合スラリーを希釈剤ガス化帯域に導入して希釈剤をガス化させたのち、得られた希釈剤ガスとポリオレフィン固形分との混合物を分離帯域に導入し、該ポリオレフィン固形分と希釈剤ガスを分離してポリオレフィン固形分を回収するに当り、該ガス化帯域に、重合触媒失活剤と洗浄用溶剤との混合液を注入することを特徴とする重合スラリー中のポリオレフィン固形分の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリオレフィン固形重合体粒子と希釈剤とを含有するスラリーから、ポリオレフィン固形分を回収する方法に関するものである。さらに

詳しくいえば、本発明は、スラリー重合法で得たポリオレフィンのスラリーから生成したポリオレフィン固形分を効率よく回収する方法に関するものである。

従来の技術

従来、ポリオレフィンの製造方法としては、例えば溶液重合法、気相重合法、スラリー（懸濁）重合法などが知られているが、ポリエチレン系重合体の製造方法として、近年、特にスラリー重合法が、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて直鎖状でないし低密度ポリエチレン（密度 $0.945\text{ g/cm}^3$ 以下）を得るのに、比較的低温、低圧で重合することができ、かつ既存の高密度ポリエチレンも製造しうるなどの点から、注目されている。

しかしながら、このスラリー重合法においては、密度の低いポリマーを製造する場合、希釈剤可溶性のポリマーが多量に生成し、しかもそのポリマーは粘着性があるために、通常の分離手段では該ポリマーを分離することが困難である。例えば希釈剤を蒸発させポリマーから分離させようとする

と、希釈剤ガス化帯域の内壁にポリマーが付着して、閉塞の原因となるため、工業的に密度の低いポリマーを製造することは極めて困難となる。したがって、スラリー重合法は、 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度ポリエチレンを製造するには不適当であった。

このような、スラリー重合法の欠点を改善するため、例えば予備重合法を併用する方法が提案されている(特公昭60-25444号公報、同60-20405号公報、同60-26407号公報、同60-25408号公報)。これらの方法は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合に先立って、エチレンのみを全重合量の20%以下であるような量で予備重合し、次いで共重合を行い、密度が $0.930\sim 0.935\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にある低密度ポリエチレンを製造するか(特公昭60-25444号公報)、この方法における共重合を、さらに2段階に分けて少しずつ $\alpha$ -オレフィンの共重合比率を上げ、密度 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度ポリエチレンを製造するか(特公昭60-20405号公報)、共重合に先立って、チタン触媒成分1g

当り、 $0.01\sim 4.0\text{g}$ のエチレンを重合させたのち、共重合を行い、エチレン共重合体を製造するか(特公昭60-26407号公報)、あるいは、予めチタン触媒成分1g当り、 $0.01\sim 5.0\text{g}$ の $\alpha$ -オレフィン含有率が $0.1\sim 4.0$ 重量%の共重合体が形成されるようにエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを、本重合の速度の $1/3$ 以下の速度で予備共重合を行ったのち、本重合を行うこと(特公昭60-26407号公報)によって行われる。

しかしながら、予備重合を併用する方法においては、いずれも重合反応器を2~3基必要とし、設備費が高くつく上に、操作が煩雑になるのを免れないし、また、重合操作が2~3段階に分けられて実施され、それぞれ密度が大幅に異なるポリマーを重合するため、最終ポリマーが不均質となり、工業的に満足な品質のポリマーが得られにくいなどの欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来のスラリー重合法によりポリオレフィンを製造する際に伴う種々の欠

点を克服し、ことに密度 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の品質の良好な直鎖状中ないし低密度ポリエチレンを製造するための、工業的に実施可能な方法、特に生成したスラリーからポリオレフィン固形分を効率よく回収する方法を提供するためになされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、スラリー重合法により得られたポリエチレン固形分を含むスラリーから該ポリオレフィン固形分を効率よく回収するための方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ポリオレフィンと希釈剤とを含有するスラリーを、先ず希釈剤ガス化帯域に導入し、希釈剤をガス化させたのち、希釈剤ガスとポリオレフィン固形分との混合物を分離帯域に導入して、該重合体固形分と希釈剤ガスを分離しポリオレフィン固形分を回収するに当り、前記ガス化帯域に、重合触媒失活剤と洗浄用溶剤との混合溶液を注入することにより、該ガス化帯域におけるポリオレフィンの異常生成(後重合)を抑止すると共に、希釈剤ガス化帯域

の内壁に付着するポリオレフィン固形分を洗浄除去する効果があることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するポリオレフィン重合スラリーを希釈剤ガス化帯域に導入して希釈剤をガス化させたのち、得られた希釈剤ガスとポリオレフィン固形分との混合物を分離帯域に導入し、該ポリオレフィン固形分と希釈剤ガスを分離してポリオレフィン固形分を回収するに当り、該ガス化帯域に、重合触媒失活剤と洗浄用溶剤との混合液(以下失活剤溶液という)を注入することを特徴とする重合スラリー中のポリオレフィン固形分の回収方法を提供するものである。

本発明方法を添付図面に従って説明する。図は本発明方法の1例を示す説明図であり、まず、ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するスラリー6は、希釈剤ガス化帯域1に導かれ、希釈剤を蒸発させたのち、分離帯域Aに導入し、該ポリオレフィン固形分と蒸発ガスを分離する。分離帯

域Aにて分離されたポリオレフィン固形分は、該分離帯域下部より、固形分取出口9を通して抜き出される。一方蒸発ガスは、蒸発ガス出口8より希釈剤回収工程へ導かれ、一部は循環ガスとして、循環ガス入口7より希釈剤ガス化帯域1へ戻される。

次に前記プロセスの中で、本発明にとって重要な希釈剤ガス化帯域についてさらに詳細に説明する。図に示すように、希釈剤ガス化帯域1はジャケット3を有する細長い筒体から成っており、失活剤溶液ライン2が配置されている。希釈剤ガス化器1の形状については特に制限はなく、例えば円形、楕円形、方形など、いかなる形状の断面を有するものも使用可能であるが、工業的には円形のもの好ましい。また、ガス化器の長さ及び内面積は、原料スラリーの処理量に応じて適宜選ばれる。

また、前記ガス化器のスラリーが接触する壁面を多孔性材料により構成し、該壁面の外側から内側へ、加圧により失活剤溶液を注入する方法も採

用される。サン、シクロヘキサン及びこれらの混合物などを挙げるが、これらの中でプロパン、n-ブタン、イソブタン及びこれらの混合物が特に好ましい。

本発明方法において、失活剤溶液に用いられる失活剤としては、オレフィンの重合触媒である遷移金属重合触媒を不活性化しうるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、例えばアルコール類、ケトン類、エーテル類、イオウ化合物などが挙げられるが、これらの中でアルコール類が好ましい。

また、該失活剤溶液に用いられる洗浄用溶剤としては、通常沸点が、常圧で $-43 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にある炭化水素及びこれらの混合物が好ましく挙げられる。この炭化水素としては、脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素などの不活性化炭化水素が好ましい。

このような失活剤と洗浄用溶剤とから成る失活剤溶液の好ましい具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、1,1-ジエチルアルコール、アリルアルコール、ア

セトン、エチルメチルケトン、イソプロピルメチルケトン、メチルビニルケトン、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、ビニルエーテル、アリルエーテル、チオエーテルなどの中から選ばれた少なくとも1種の失活剤と、プロパン、n-ブタン、イソブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、1,1-ジメチルブタン、1,2-ジメチルブタン、n-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、1,1-ジメチルペンタン、1,2-ジメチルペンタン、1,3-ジメチルペンタン、1,4-ジメチルペンタン、1,3-ジメチルペンタン、1,2,3-トリメチルブタンなどの中から選ばれた少なくとも1種の不活性化炭化水素との混合溶液を挙げることができるが、これらの中で特にメチルアルコールやエチルアルコールと不活性化炭化水素との混合溶液が好適である。

本発明方法における希釈剤は、重合反応に通常用いられる不活性化炭化水素媒体であり、このようなものとしては例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキ

用することができる。

本発明方法は、遷移金属重合触媒を用いるポリ

オレフィンの製造プロセスに適用されるものであり、このような遷移金属重合触媒としては、例えばチタン、バナジウム、ジルコニウム、クロム、ニッケルなどの遷移金属のハロゲン化物、アルコキシドなどと、アルキルアルミニウム類などの有機金属化合物とから成る触媒、あるいはこれらに、マグネシウム化合物や無機酸化物などを複合して高活性化した触媒などが挙げられる。

本発明方法において、失活剤溶液を注入することにより、希釈剤ガス化器の内壁へのポリマー付着を防止することができ、閉塞を回避できる理由については、次のことが考えられる。すなわち失活剤溶液の注入により、該溶液に含まれる失活剤が触媒の重合活性を低下させ、その結果希釈剤ガス化帯域におけるオレフィンの好ましがらざる後重合による粘着性ポリマーの生成を抑制すると共に、該失活剤溶液に含まれる洗浄用溶剤が、該ガス化帯域の内壁に付着するポリオレフィン固形分を洗浄除去するという相乗効果によるものと推定される。

領域のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体も工業的に製造することが可能となる。

また、ポリオレフィンの製造工程では、通常ポリマーの熱安定性などを向上させるために、重合工程以後の後工程でポリマー中に含有する遷移金属重合触媒を不活性化させるための失活剤を添加するという方法が用いられているが、本発明方法によれば、希釈剤ガス化帯域に失活剤を添加するので、後工程での失活剤添加が不要となり、工業的に有利である。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、実施例におけるメルトインデックス(MI)と密度はJIS-K-6760の測定方法によった。

また、運転状態の良否の判断は各運転条件にて1週間連続運転を行ったのち、運転を停止してガス化帯域の分解点検を実施し閉塞がない場合を良とし、1週間の連続運転中にガス化帯域が閉塞し

本発明方法における前記失活剤と洗浄用溶剤との混合割合については特に制限はないが、二層分離せず、相容する比率で混合することが好ましく、例えばアルコール類/脂肪族炭化水素溶剤の場合は、1/10(容量比)以下が好ましい。また、失活剤溶液の使用量についても特に制限はないが、遷移金属重合触媒を不活性化するために十分な量で、かつ必要以上に多くならない範囲で選択するのが好ましく、通常は生成ポリマー1kg当り失活剤溶液0.01~100.0gの範囲が用いられる。

#### 発明の効果

本発明方法によると、従来スラリー法では製造が困難であったポリオレフィン、特に密度が $0.945 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の直鎖状中ないし低密度ポリエチレンを、予備重合などを併用することなく、スラリー重合法により工業的に製造することが可能となる。さらには、従来スラリー法では不可能とされていた密度が $0.915 \sim 0.900 \text{ g/cm}^3$ のULDPE(Ultra Low Density Polyethylene)や、密度が $0.900 \text{ g/cm}^3$ 以下のULDPE(Ultra Low Density Polyethylene)

運転継続が不可能となった場合は運転不能とした。

#### 実施例1

希釈剤としてイソブタンを、触媒として遷移金属重合触媒を用い、ポリマーのMIが $0.50 \text{ g/10分}$ 、密度が $0.919 \text{ g/cm}^3$ となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、得られた希釈剤とポリマーとの重量比が6:4のポリエチレンスラリーを、ポリマー当り毎時10kgの処理量で希釈剤ガス化帯域へ導入し、図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。失活剤溶液注入口は希釈剤ガス化帯域に1m間隔で設置し、それぞれの注入口より、失活剤溶液として、常温のメタノール/イソブタン混合液(容量比1/20)を毎時10lの割合で注入した。

希釈剤ガス化帯域のジャケット入口温度は $80^\circ\text{C}$ でコントロールし、分離器でポリマーと希釈剤ガスを分離した。

分離した希釈剤ガスの一部を熱交換器で加熱し希釈剤ガス化帯域及び分離帯域の圧力を $0.6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ にコントロールしながら循環した。

上記運転条件にて1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 実施例2

ポリマーのMIが0.55g/10分、密度が0.919g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、失活剤溶液としてメチルエチルケトン/イソブタン混合液(容量比1/20)を使用し、他の運転条件は実施例1と同様にして、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 比較例1

ポリマーのMIが0.50g/10分、密度が0.930g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、図に示すプロセスにおいて、失活剤溶液ラインを閉止し(使用しない)、他の運転条件は実施例1と同様にして、得られたポリエチレン

スラリーをポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 比較例2

ポリマーのMIが0.50g/10分、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、図に示すプロセスにおいて、失活剤溶液ラインを閉止し(使用しない)、他の運転条件は実施例1と同様にして、得られたポリエチレンスラリーをポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で運転中、希釈剤ガス化帯域が閉塞し、運転継続が不可能となった。

以上の結果を次表にまとめて示す。

スラリーをポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で運転中、希釈剤ガス化帯域が閉塞し、運転継続が不可能となった。

#### 実施例3

ポリマーのMIが0.50g/10分、密度が0.916g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、失活剤溶液としてメタノール/イソブタン混合液(容量比1/20)を使用し、他の運転条件は実施例1と同様にして、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

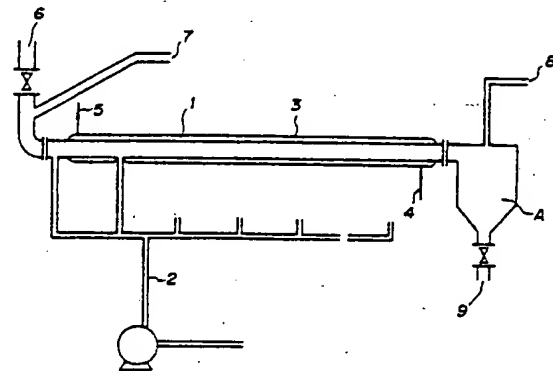
#### 実施例4

ポリマーのMIが0.45g/10分、密度が0.916g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、失活剤溶液としてメチルエチルケトン/イソブタン混合液(容量比1/20)を使用

	ポリマー処理量 kg/1時間	共重合 α-オレフィン	失活剤溶液 (混合容量比)	希釈剤	M I g/10分	密度 g/cm <sup>3</sup>	閉塞の有無
実施例1	10	ヘキセン-1	メタノール/イソブタン (1/20)	イソブタン	0.50	0.898	無
実施例2	10	ヘキセン-1	メチルエチルケトン/イソブタン (1/20)	イソブタン	0.55	0.899	無
比較例1	10	ヘキセン-1	なし	イソブタン	0.50	0.930	有
実施例3	10	ブテン-1	メタノール/イソブタン (1/20)	イソブタン	0.50	0.874	無
実施例4	10	ブテン-1	メチルエチルケトン/イソブタン (1/20)	イソブタン	0.45	0.874	無
比較例2	10	ブテン-1	なし	イソブタン	0.50	0.920	有

## 4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法の1例を示す説明図であって、  
 図中符号1は希釈剤ガス化帯域、2は失活剤溶液  
 ライン、3はジャケット、4は温水入口、5は温  
 水出口、6はポリエチレンスラリー、7は循環ガ  
 ス入口、8は蒸発ガス出口、9はポリマー固形分  
 取出口、Aは分離帯域である。



特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明